

## 明 細 書

## 高純度硫酸銅及びその製造方法

## 技術分野

- [0001] この発明は、市販の硫酸銅結晶(純度は、例えば95－99.9wt%)を純水又は酸に溶解した後、不純物を取り除く工程を有する高純度硫酸銅の製造方法及びこれによって得られた高純度硫酸銅に関する。出発原料は、硫酸銅結晶ではなく、銅を、硫酸を含有する酸で溶解したもの、あるいはこれらから製造した硫酸銅結晶を使用しても良い。

## 背景技術

- [0002] 硫酸銅( $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ )は白色の粉末であるが、一般には五水和物( $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )を言い、藍青色の結晶である。

硫酸銅は、電解液、顔料、殺虫剤、防腐剤、媒染剤、電池用材料、医薬などの利用されており、特に半導体装置等の電子部品への電気めつき液として使用される場合には、高純度の硫酸銅が求められている。一般に市販されている硫酸銅は純度95－99.9wt%レベルのものであり、これをさらに高純度化し、4N－5Nレベル以上にすることが必要である。

- [0003] 従来の技術として、電解液から電析させて回収した電解銅粉を原料とし、これを酸に浸漬することにより、Niを選択的に溶解除去し、濾過後に銅粉を硫酸に溶解させ、結晶させることによってNiの低い硫酸銅を得る方法が開示されている(例えば、特開2001-10817号公報参照)。

また、ニッケルを含む硫酸銅を水溶液とし、これを80° C以上に加熱し、このとき分離沈降してくる硫酸銅結晶と回収し、濃縮再結晶させることによって、ニッケルの含有量の少ない硫酸銅を得る技術が開示されている(例えば、特開2001-31419号公報参照)。

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は、市販の硫酸銅結晶を純水又は酸による溶解と、その後の精製工程によ

り、低コストで不純物を効率的に除去できる高純度硫酸銅の製造方法及びこれによって得られる高純度硫酸銅を提供することを目的とする。

本発明は、

1) 不純物であるAgの含有量が1wtppm以下であり、99.99wt%以上の純度を備えていることを特徴とする高純度硫酸銅。

2) As、Sb、Biの半金属元素の不純物がそれぞれ1wtppm以下であり、99.99wt%以上の純度を備えていることを特徴とする高純度硫酸銅。

3) As、Sb、Biの半金属元素の不純物がそれぞれ1wtppm以下であり、99.99wt%以上の純度を備えていることを特徴とする上記1記載の高純度硫酸銅。

4) 1 $\mu$ m以上の未溶解分残渣が100個/L以下であり、99.99wt%以上の純度を備えていることを特徴とする高純度硫酸銅。

5) 1 $\mu$ m以上の水の未溶解分残渣が100個/L以下であり、99.99wt%以上の純度を備えていることを特徴とする上記1〜3のいずれかに記載の高純度硫酸銅。

6) 純度が99.999wt%以上の純度を備えていることを特徴とする上記1〜5のいずれかに記載の高純度硫酸銅。

7) 粗硫酸銅結晶を溶解し、これを溶媒抽出後活性炭処理して再結晶化することを特徴とする高純度硫酸銅の製造方法。

8) 粗硫酸銅結晶を溶解し、これを溶媒抽出後活性炭処理して再結晶化することを特徴とする上記1〜6のいずれかに記載の高純度硫酸銅の製造方法。

を提供する。

## 発明の効果

[0005] 本発明は、市販の純度95〜99.9wt%レベルの硫酸銅を純水又は酸による溶解と、その後の溶媒抽出及び活性炭処理により、不純物を効率的に除去でき、低コストで高純度硫酸銅の製造できるという優れた効果を有する。

## 図面の簡単な説明

[0006] [図1]高純度硫酸銅の製造方法のフローを示す図である。

## 発明を実施するための最良の形態

[0007] 市販されている硫酸銅の分析値の例を表1に示す。表1に示すように、この硫酸銅

には、鉄、ニッケル、コバルト等の遷移金属、Ca、Cr、Al、Si等の不純物がそれぞれ0.5〜100wtppm程度含有されている。また、Ag、As、Sb、Biがそれぞれ数ppm程度含有されている。

さらに、これら以外にも、数〜十数wtppmのNa、Kなどのアルカリ元素、数十wtppmのU、Thなどの放射性元素の不純物あるいは酸化物等の異物も含有されている。

[0008] 市販されている銅メタル又は銅スクラップを硫酸で溶解し、硫酸銅として使用することもできるが、このような場合も前記と同様の不純物が混入している。

上記のように、特に半導体装置等の電子部品への電気めっき液として使用する場合には、純度99.99wt%以上の高純度の硫酸銅が必要となるが、特にAgは、めっき皮膜に電着し汚染の原因となる問題があるので、低減する必要がある。

[0009] AgはCuと非常に似ており、除去し難い元素である。また、電気伝導性では悪影響を及ぼすことがないので、従来は意図的にこれを除去しようとすることはなかった。しかし、電気めっき被膜に少量混入すると、めっき被膜が硬くなり、脆くなるという欠点があることが分かった。

このような欠点をもつめっき配線は、ストレスがかかると破断し、断線するという問題が発生した。したがって、このような欠点を回避するために、Agを極力低減、すなわち1wtppm以下とすることが必要である。

[0010] また、As、Sb、Biの半金属元素の不純物はめっき皮膜に巻き込まれ易く、同様にめっき皮膜汚染の原因となるので、低減させる必要がある。

As、Sb、Biが薄膜配線に巻き込まれると、電気伝導性が悪くなり、抵抗が高くなるという問題がある。したがって、上記の範囲とするのが望ましい。

[0011] この他にも有機物、異物等の不純物が混入しているが、これは水への未溶解残渣となり、同様にめっき皮膜汚染の原因となるので、100個/L以下に低減させる必要がある。具体的には、この未溶解残渣は、半導体の配線幅が小さくなるにつれて問題となった。従来は看過されていたものである。

特に、トレンチ内への埋め込みの際に、異物によって妨害され、埋め込みができなくなるか、または不十分になるとい問題が発生したのである。不良品発生をより低減させるためには、未溶解残渣の存在は見過ごすことのできない問題であり、したがって

上記の範囲とするのが望ましい。

- [0012] Agの低減、As、Sb、Bi及び未溶解残渣の低減化の条件は、一般には、全てが備わっていることが望ましいが、配線の目的又は特性に応じて、特に問題とならない場合もある。すなわち、どの特性が重要かによって、適宜選択する可能性がある。従って、これらは単独で調整することもある。本願発明は、これらを全て包含するものである。
- [0013] 上記硫酸銅を、純水又は希硫酸等の酸を使用して室温で溶解し、その後溶媒抽出を行う。さらに活性炭処理して、有機物、異物等の不純物及びAg等の貴金属も除去する。この活性炭処理による、有機物、異物等の不純物及び油膜の除去、さらにはAg等の貴金属の除去は、従来技術では存在せず、本件発明における新しい知見であり、手法である。
- そして、有機物、異物等の不純物をろ過し除去する。未溶解の異物等が存在する場合は、ろ布等で除去する。
- 次に、硫酸銅を溶解した溶液又はろ液を、50〜100° C程度の温度に加熱し、蒸発濃縮を行う。蒸発濃縮した後、室温に冷却し、結晶を析出させる。
- [0014] [表1]

w t p p m

不純物元素	原 料	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
B	1	<0.01	<0.01	<0.01	0.7
N a	13	<0.1	0.7	<0.1	7
M g	0.8	<0.01	<0.01	<0.01	0.5
A l	3.2	<0.1	<0.1	<0.1	1.6
S i	17	0.5	0.7	0.2	8
P	2.3	0.3	<0.1	0.1	1.1
C l	8.5	0.5	0.7	<0.1	3.5
K	3.1	<0.1	0.3	<0.1	1.2
C a	3.5	<0.1	0.8	<0.1	1.0
T i	0.4	<0.01	<0.01	<0.01	0.3
C r	18.1	<0.1	0.9	<0.1	9.5
M n	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
F e	81	<0.1	7.6	<0.1	8.5
C o	3.5	<0.1	0.35	<0.1	1.5
N i	4.3	<0.1	0.43	<0.1	1.2
A g	2.5	<0.01	0.1	<0.01	1.5
A s	4.8	<0.1	0.32	<0.1	3.2
S b	2.4	<0.1	0.15	<0.1	1.3
B i	2.1	<0.1	0.18	<0.1	1.8
T h	0.02	<0.001	0.001	<0.001	0.01
U	0.01	<0.001	0.001	<0.001	0.007
水未溶解分残 渣(個/L)	150	なし	なし	なし	110

[0015] その後、室温まで冷却し、硫酸銅の結晶を析出させ、これをろ過して青色の高純度硫酸銅を得る。必要に応じて、初期結晶を除去しても良い。

最終ろ過後のろ液は、元の液量の2〜40wt%とすることが望ましい。これは、未結晶の硫酸銅を含む残液とすることにより、Na、K等の不純物を結晶中に混入されるの

を防ぐためである。

乾燥温度は、40〜100° Cが好ましい。40° C未満では、吸着水分を除去する時間がかかり過ぎ、また100° Cを超えると、五水塩の付着水が除去され硫酸銅の形態が変わってくるので、好ましくないからである。以上の工程による精製後の不純物を、同様に表1に示す。

- [0016] 表1に示す各種不純物は、それぞれ1ppm又は0.1ppm以下に減少し、4N〜5Nレベル以上の高純度硫酸銅が得られる。なお、表1に示す元素の中で、Ag又はAs、Sb、Biよりも、やや多く含有される元素(例えば、Na、Si、Cl、Ca、Cr、Fe、Co、Niなど)もあるが、これらは硫酸銅溶液として使用する場合、イオンとして浴中に残るので、膜配線中に入る可能性は低く、表1に示すレベルでは、問題となることはない。上記本発明の、高純度硫酸銅の製造方法のフローを図1に示す。

### 実施例

- [0017] 次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

#### (実施例1)

表1に示す不純物を含有する市販の99.9wt%レベルの硫酸銅結晶( $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )250gを希硫酸1000mlに、室温で溶解した。

次に、これをD2EHPAで溶媒抽出した。これをさらに活性炭処理して有機物及びAg等の不純物、異物を除去した。その後900° C以上に加熱し、水を所定量蒸発させた。700ml程度から結晶が出始め、200mlで終了した。

- [0018] 次いで、これを室温まで冷却し、精製硫酸銅結晶を析出させ、これをろ過した。蒸発を極端に強めた場合、精製硫酸銅の中にNaやK等の不純物が混入する危険性があるので、途中で蒸発を停止し、残液とした。

この高純度硫酸銅を再度溶解した場合の1μm以上のろ過による水未溶解分残渣はなかった。この結果を、表1に示す。

- [0019] この表1に示す通り、表1に示す各種不純物は、それぞれ1wtppm又は0.1wtppm以下に減少し、4N〜5Nレベル以上の高純度硫酸銅が得られた。本発明の実施

例1に示す過工程により、著しい純度向上が確認できた。

これらの不純物は、半導体装置等を製造する場合の回路又は配線等への銅めっきにおいて、特にきらわれる不純物であり、これらの不純物の低減化は極めて有効である。

[0020] (実施例2)

実施例1と同様の原料を使用し、溶媒抽出を行わず実施例1の活性炭処理のみとその後の同様の処理を行った。その結果を、表1に示す。

この表1に示す通り実施例1よりはやや劣るが、Feのみ7.6wtppmで、他の不純物は1wtppm又は0.1wtppm以下に減少し、4N～5Nレベル以上の高純度硫酸銅が得られた。また、この高純度硫酸銅を再度溶解した場合の1 $\mu$ m以上のろ過による水未溶解分残渣はなかった。

本発明の実施例2に示す過工程により、著しい純度向上が確認できた。これらの不純物は、半導体装置等を製造する場合の回路又は配線等への銅めっきにおいて、特にきらわれる不純物であり、これらの不純物の低減化は有効である。

[0021] (実施例3)

実施例1と同様の純度レベルの銅スクラップ原料を使用し、実施例1と同様の処理を行った。その結果を、表1に示す。

この表1に示す通り、不純物は1wtppm又は0.1wtppm以下に減少し、4N～5Nレベル以上の高純度硫酸銅が得られた。また、この高純度硫酸銅を再度溶解した場合の1 $\mu$ m以上のろ過による水未溶解分残渣はなかった。

本発明の実施例3に示す過工程により、著しい純度向上が確認できた。これらの不純物は、半導体装置等を製造する場合の回路又は配線等への銅めっきにおいて、特にきらわれる不純物であり、これらの不純物の低減化は極めて有効である。

[0022] (比較例1)

実施例1と同様の原料を使用し、溶媒抽出と活性炭処理せずに、実施例1と同様の工程で再結晶化を行った。その結果を、表1に示す。

この表1に示す通り、不純物の低減化は殆ど達成されず、また、この高純度硫酸銅を再度溶解した場合の1 $\mu$ m以上のろ過による水未溶解分残渣が110個/Lになっ

た。

比較例では純度向上が達成できず、これらの不純物は、半導体装置等を製造する場合の回路又は配線等への銅めっきにおいて、特にきらわれる不純物が多量に存在するという問題を生じるものであった。

#### 産業上の利用可能性

- [0023] 本発明は、市販の純度95ー99.9wt%レベルの硫酸銅を純水又は酸による溶解と、溶媒抽出、活性炭処理により、不純物を効率的に除去でき、低コストで高純度硫酸銅の製造できるという優れた効果を有し、電解液、顔料、殺虫剤、防腐剤、媒染剤、電池用材料、医薬など、さらには半導体装置等の電子部品への電気めっき液として極めて有用である。



## 請求の範囲

- [1] 不純物であるAgの含有量が1wtppm以下であり、99.99wt%以上の純度を備えていることを特徴とする高純度硫酸銅。
- [2] As、Sb、Biの半金属元素の不純物がそれぞれ1wtppm以下であり、99.99wt%以上の純度を備えていることを特徴とする高純度硫酸銅。
- [3] As、Sb、Biの半金属元素の不純物がそれぞれ1wtppm以下であり、99.99wt%以上の純度を備えていることを特徴とする請求項1記載の高純度硫酸銅。
- [4] 1 $\mu$ m以上の未溶解分残渣が100個/L以下であり、99.99wt%以上の純度を備えていることを特徴とする高純度硫酸銅。
- [5] 1 $\mu$ m以上の水の未溶解分残渣が100個/L以下であり、99.99wt%以上の純度を備えていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高純度硫酸銅。
- [6] 純度が99.999wt%以上の純度を備えていることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の高純度硫酸銅。
- [7] 粗硫酸銅結晶又は銅メタルを溶解し、これを活性炭処理又は溶媒抽出と活性炭処理を行って再結晶化することを特徴とする高純度硫酸銅の製造方法。
- [8] 粗硫酸銅結晶又は銅メタルを溶解し、これを活性炭処理又は溶媒抽出と活性炭処理を行って再結晶化することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の高純度硫酸銅の製造方法。

[図1]

原 料（市販硫酸銅、銅メタル）



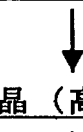
溶 解



精 製（溶媒抽出、活性炭処理）



再 結 晶 化



精製結晶（高純度硫酸銅）



乾 燥

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01G3/00-3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 09-202619 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 05 August, 1997 (05.08.97), Description, page 2, left column, line 1 to right column, line 40 (Family: none)	1-8
X	JP 61-83625 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 28 April, 1986 (28.04.86), Claims; description, page 1, lower right column, line 4 to page 2, lower left column, line 13 (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 October, 2004 (19.10.04)Date of mailing of the international search report  
02 November, 2004 (02.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010714

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-155399 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 25 September, 1982 (25.09.82), Claims; description, page 1, lower left column, line 10 to page 4, upper right column, line 7 (Family: none)	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01G 3/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01G 3/00-3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 09-202619 A (住友ベークライト株式会社) 1997.08.05 明細書第2頁左欄第1行~同頁右欄第40 行 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 61-83625 A (住友金属鉱山株式会社) 1986.04.28 特許請求の範囲、明細書第1頁右下欄第 4行~第2頁左下欄第13行 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.10.2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 57-155399 A (住友金属鉱山株式会社) 1982.09.25 特許請求の範囲、明細書第1頁左下欄第1 0行～第4頁右上欄第7行 (ファミリーなし)	1-8